

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent number: JP9296120
Publication date: 1997-11-18
Inventor: YAMAUCHI KOJI; MATSUOKA HIDEO; INOUE SHUNEI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: *C08J5/00; C08K5/3492; C08L23/00; C08L27/12; C08L61/04; C08L67/02; C08L71/10; C08L81/02; C08L101/00; H01B3/30; C08L61/14; C08J5/00; C08K5/00; C08L23/00; C08L27/00; C08L67/00; C08L71/00; C08L81/00; C08L101/00; H01B3/30; C08L61/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08J5/00; C08K5/3492; C08L23/00; C08L27/12; C08L61/04; C08L61/14; C08L67/02; C08L71/10; C08L81/02; H01B3/30*
- european:
Application number: JP19960109154 19960430
Priority number(s): JP19960109154 19960430

Report a data error here

Abstract of JP9296120

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having high flame-retardancy and causing little bleed-out of the flame-retardant and lowering of the deflection temperature under load caused by the flame-retardant by adding a phosphorus-containing phenolic resin in combination with a specific compound to a thermoplastic resin. **SOLUTION:** This composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (preferably a polyester resin) with (B) 1-100 pts.wt. of a phosphorus-containing phenolic resin and (C) 1-100 pts.wt. of a cyanuric acid salt or an isocyanuric acid salt of a triazine compound (preferably melamine, benzoguanamine or acetoguanamine). The component B is preferably a phenolic resin composed of the unit of formula I or formula II ($R<1>$ and $R<2>$ are each H or a 1-5C alkyl; (x) and (y) are each mol% of each of the unit of formula I and formula II in the polymer and $x+y$ is 100). The resin can be produced e.g. by adding a phosphoric acid ester monohalide to a phenolic resin and subjecting the mixture to dehydrohalogenation reaction. The composition is preferably further incorporated with a non-halogenic flame-retardant to improve the flame-retardancy.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296120

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LSY		C 0 8 L 101/00	LSY
C 0 8 J 5/00	CFB		C 0 8 J 5/00	CFB
C 0 8 K 5/3492	KBN		C 0 8 K 5/3492	KBN
C 0 8 L 23/00	LCR		C 0 8 L 23/00	LCR
27/12	LGE		27/12	LGE
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-109154

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 松岡 英夫

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 井上 俊英

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高度な難燃性を有し、難燃剤のブリードアウトが少なく、かつ難燃剤による荷重たわみ温度の低下が少なく、コネクタ、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品に好適な難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供する。

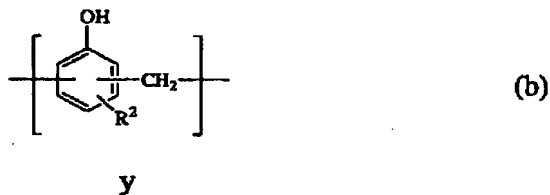
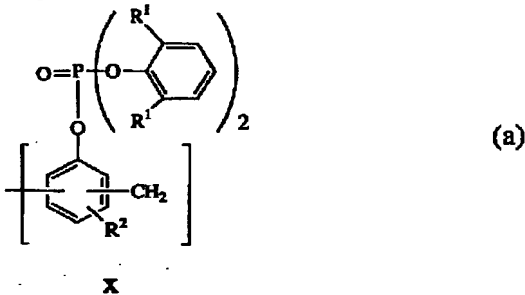
【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部に対し、(B) リンを含有するフェノール樹脂1~100重量部 (C) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩1~100重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B) リンを含有するフェノール樹脂1～100重量部 (C) トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩1～100重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) リンを含有するフェノール樹脂が下記構造単位 (a) または、(a) および (b) からなるフェノール樹脂である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【化1】



(ただし上記式R¹、R²は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。x、yはポリマー中のモル%を表し、x+y=100である。)

【請求項3】 リンを含有するフェノール樹脂においてxが50モル%以上である請求項2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂100重量部に対して非ハロゲン系難燃剤1～50重量部をさらに配合してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 非ハロゲン系難燃剤がリンを含有する難燃剤である請求項4記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂100重量部に対してフッ素系樹脂0.01～10重量部をさらに配合してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂100重量部に対してヒンダードフェノール系安定剤0.01～3重量部をさらに配合してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 熱可塑性樹脂100重量部に対して充填剤5～140重量部をさらに配合してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 熱可塑性樹脂が、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS、ポリアミド、ポリカー

ボネート、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】 熱可塑性樹脂がポリエステルである請求項1記載の難燃性樹脂組成物

【請求項11】 請求項1記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項12】 電気・電子機器部品、自動車部品または機械部品である請求項11記載の成形品。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非ハロゲン系難燃剤を使用した熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、高度な難燃性を有し、難燃剤のブリードアウトが少なく、かつ難燃剤による可塑化効果が少なく、コネクタ、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品に好適な難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

20 【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどに代表されるポリエステル、あるいはポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂は、その優れた諸特性を生かし、射出成形材料として機械機構部品、電気部品、自動車部品などの幅広い分野に利用されつつある。一方、これら熱可塑性樹脂は本質的に可燃性であるため、工業用材料として使用するには一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に火炎に対する安全性、すなわち難燃性が要求される場合が多い。

【0003】熱可塑性樹脂に難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系有機化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂にコンパウンドする方法が一般的である。しかしながら、この方法には、燃焼の際の発煙量が多いなどの問題点を有している。

【0004】そこで、近年これらハロゲン系難燃剤の欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。

【0005】これまで、ハロゲン系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としてはリン化合物のブレンドが広く知られている。たとえば欧州公開特許EP491986号にはPBT系アロイ成形品の難燃化にレゾルシン型芳香族ホスフェートオリゴマーを添加する方法が、また特開平05-70671号公報ではポリアルキレンテレフタレートに対してレゾルシン型芳香族ビスホスフェート、メラミンシアヌレートおよび無機充填材を添加する方法が開示されている。また特開平7-292050号公報では熱可塑性樹脂に対してリンを含有するノボラック型フェノール樹脂を添加する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】射出成形用、特に機械部品、電気・電子部品、自動車部品用としての難燃性熱可塑性樹脂組成物は、成形品の優れた難燃性だけでなく、荷重たわみ温度で表される耐熱性および樹脂組成物中に多量に含まれる難燃剤が成形品表面にしみ出てくるブリードアウトの抑制が要求される。しかしながら従来の技術であるレゾルシン型芳香族ビスホスフェートあるいはレゾルシン型芳香族ホスフェートオリゴマーを配合した樹脂組成物を成形品にした場合、これらの化合物の可塑効果による樹脂組成物の耐熱性の低下や難燃剤が成形品表面にしみ出て来るブリードアウト現象が問題となった。

【0007】またリンを含有するノボラック型フェノール樹脂を配合した難燃性樹脂組成物は、ブリードアウト現象や難燃剤による可塑化効果は抑制されるものの、難燃性が充分でないといった問題点を有していた。

【0008】そこで本発明は、非ハロゲン系難燃剤を使用し、熱可塑性樹脂に高度な難燃性を付与すると同時に、難燃剤のブリードアウトが少なく、かつ難燃剤による可塑化効果が少ない熱可塑性樹脂射出成形品を得ることを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の状況を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、リンを含有するフェノール樹脂とトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩を併用することにより、高度な難燃性、難燃剤による可塑化効果の抑制および難燃剤のブリードアウトの抑制が可能になることを見だし、本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明は、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)リンを含有するフェノール樹脂1～100重量部(C)トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩1～100重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物およびそれ

からなる成形品を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の態様】本発明で用いる熱可塑性樹脂

(A)とは、加熱すると流動性を示し、これを利用して成形加工できる合成樹脂のことである。その具体例としては、例えば、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、後述する(B)成分以外のフェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどのオレフィン系重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエーテルエラストマー等のエラストマーから選ばれる1種または2種以上の混合物が挙げられるが、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物が好ましく、さらに好ましくはポリエステルである。

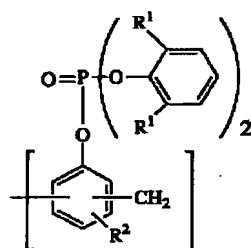
【0012】また本発明で用いるリンを含有するフェノール樹脂は樹脂を構成する重合体中に1個または2個以上のリン原子を含有するフェノール樹脂であり、下記構造単位(a)または、(a)および(b)からなるフェノール樹脂が好ましく用いられる。

【0013】

【化2】

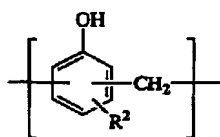
(4)

5



x

(a)



y

(b)

(ただし上記式 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。 x 、 y はポリマー中のモル%を表し、 $x+y=100$ である。) 上記構造単位中 R^1 は同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、さらに好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチルなどが挙げられるが、好ましくは、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピルであり、さらに好ましくはメチルが好ましい。

【0014】また上記式中 x 、 y はポリマー中のモル%を表し、 $x+y=100$ である。

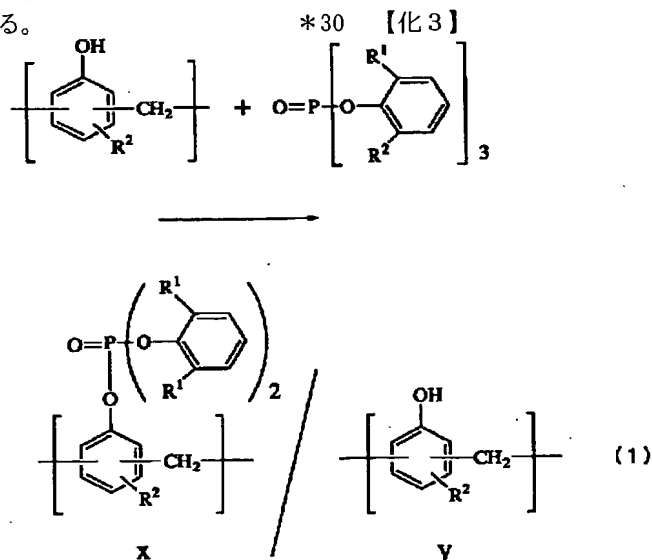
*【0015】本発明で好ましく用いられる上記構造単位 (a) または、(a) および (b) からなるフェノール樹脂のポリマー中 x のモル%は、得られる熱可塑性樹脂組成物の難燃性の面から50モル%以上100モル%以下が好ましく、さらに好ましくは60モル%以上100モル%以下である。

【0016】このようなフェノール樹脂は以下のような方法で製造することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0017】例えば、下記一般式(1)で表される方法により製造することができる。

【0018】

【化3】



(ただし上記式 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。 x 、 y はポリマー中のモル%を表し、 $x+y=100$ である。) すなわちフェノール樹脂に対して、リン酸エステル化合

物を添加し、エステル交換反応させることにより製造することができる。リン酸エステルの添加量はフェノール樹脂中の水酸基1倍モルに対して、0.1以上10倍モル以下が好ましく、さらに好ましくは0.5以上8倍モ

ル以下である。この場合の反応温度は100℃以上300℃以下が好ましく、さらに好ましくは150℃以上250℃以下である。また該反応は減圧下で行うと反応が迅速に進行するため好ましい。この場合の減圧度は特に制限はないが、0.1mmHg以上500mmHg以下が好ましく、さらに好ましくは0.1mmHg以上100mmHg以下である。また反応時間は特に制限はないが、反応を完結させる点で、0.5時間以上20時間以下が好ましく、さらに好ましくは1時間以上10時間以下である。

【0019】また上記エステル化反応は触媒存在下で行うと、反応が迅速に進行するため好ましい。このような触媒としては、テトラ(n-ブチル)チタネート、四塩化チタン、酸化アンチモンなどが好ましく使用すること*

*ができる。

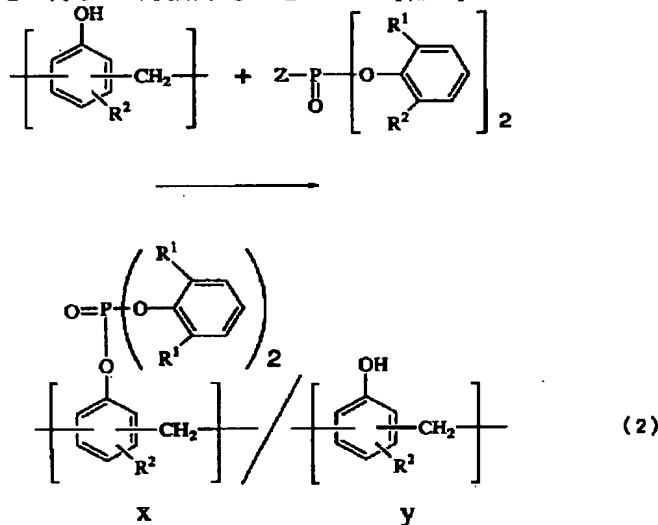
【0020】触媒の使用量はフェノール樹脂とリン酸エステルとの総量に対して、0.001重量%以上5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.05重量%以上1重量%以下である。

【0021】上記エステル交換反応は、溶媒を用いなくてもあるいは必要に応じて反応溶媒を用いてもよいが、反応を迅速に行う面および製造性の面から溶媒を用いないことが好ましい。

10 【0022】また本発明で好ましく用いるフェノール樹脂は下記一般式(2)で表される方法により製造することができる。

【0023】

【化4】



(ただし上記式 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、Zはハロゲン原子を表す。またx、yはポリマー中のモル%を表し、 $x+y=100$ である。)

すなわちフェノール樹脂に対して、リン酸エステルのモノハロゲン化物を添加し、脱ハロゲン化水素反応により製造することができる。リン酸エステルのモノハロゲン化物の添加量はフェノール樹脂中の水酸基1倍モルに対して、0.1以上10倍モル以下が好ましく、さらに好ましくは0.5以上8倍モル以下である。この場合の反応温度は100℃以上300℃以下が好ましく、さらに好ましくは150℃以上250℃以下である。また該反応は減圧下で行うと反応が迅速に進行するため好ましい。この場合の減圧度は特に制限はないが、通常0.1mmHg以上500mmHg以下が好ましく、さらに好ましくは0.1mmHg以上100mmHg以下である。また反応時間は特に制限はないが、反応を完結させる点で、0.5時間以上20時間以下が好ましく、さらに好ましくは1時間以上10時間以下である。

【0024】また上記脱ハロゲン化水素反応は触媒存在

下で行うと、反応が迅速に進行するため好ましい。このような触媒としては、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などが好ましく使用することができる。

【0025】触媒の使用量はフェノール樹脂とリン酸エステルのモノハロゲン化物の総量に対して、0.001重量%以上5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.05重量%以上1重量%以下である。

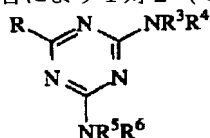
40 【0026】上記脱ハロゲン化水素反応は、溶媒を用いなくてもあるいは必要に応じて反応溶媒を用いてもよいが、反応を迅速に行う面および製造性の面から溶媒を用いないことが好ましい。

【0027】また本発明で用いるリンを含有するフェノール樹脂(B)の分子量は数平均分子量で1000以上10000以下が好ましく、好ましくは1000以上5000以下、さらに好ましくは1000以上1000以下である。

【0028】また本発明で用いるリンを含有するフェノール樹脂(B)の使用量は熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して1~100重量部、好ましくは2~80重量部、さらに好ましくは3~70重量部である。上記リ

ンを含有するフェノール樹脂 (B) の使用量が 1 重量部より少ないと難燃性の向上効果が認められず、また 100 重量部を超えると成形品の機械的物性や表面外観が損なわれるため好ましくない。

【0029】本発明で使用するシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩 (C) とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は 1 対 1 (モル比)、場合により 1 対 2 (モル比) *



(ただし上式において R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一または相異なる水素アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または $-\text{CONH}_2$ である。また、R は上式中の $-\text{NR}_3$ R_4 または $-\text{NR}_5$ R_6 と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、 $-\text{NH}_2$ 、または $-\text{CONH}_2$ から選ばれた基である。)

前記一般式 (3) において R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一または相異なる水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または $-\text{CONH}_2$ である。ここでアリール基としては炭素数 6~15 のもの、アルキル基としては炭素数 1~10 のもの、アラルキル基としては炭素数 7~16 のもの、シクロアルキル基としては 4~15 のものが好ましい。また、R は上式中の $-\text{NR}_3$ R_4 または $-\text{NR}_5$ R_6 と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、 $-\text{NH}_2$ 、または $-\text{CONH}_2$ から選ばれた基であり、ここでアリール基としては炭素数 6~15 のもの、アルキル基としては炭素数 1~10 のもの、アラルキル基としては炭素数 7~16 のもの、シクロアルキル基としては 4~15 のものが好ましい。

【0032】 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の具体的な例としては水素、フェニル基、p-トルイル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-メチル-1-ペンチル基、4-メチル-1-シクロヘキシル基、アミド基などが挙げられるが、中でも水素、フェニル基、メチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アミド基が好ましい。

【0033】また、R の具体的な例としてはアミノ基、アミド基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノ (ヒドロキシメチル) アミノ基、ジ (ヒドロキシメチル) アミノ基、モノ

* の組成を有する付加物である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。

【0030】またトリアジン系化合物としては、下記一般式 (3) で表される化合物などを表す。

【0031】

【化 5】

(3)

(メトキシメチル) アミノ基、ジ (メトキシメチル) アミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、水素、フェニル基、p-トルイル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-メチル-1-ペンチル基、4-メチル-1-シクロヘキシル基などが挙げられるが、中でも水素、アミノ基、アミド基、メチル基、モノ (ヒドロキシメチル) アミノ基、ジ (ヒドロキシメチル) アミノ基、モノ (メトキシメチル) アミノ基、ジ (メトキシメチル) アミノ基、フェニル基、ベンジル基が好ましい。

【0034】前記トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩のうち、特に好ましい例としてはメラミン、モノ (ヒドロキシメチル) メラミン、ジ (ヒドロキシメチル) メラミン、トリ (ヒドロキシメチル) メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジンとシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩が挙げられ、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンとシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩が好ましい。

【0035】本発明で用いる (C) 成分はトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとなし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のトリアジン系化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。また、この塩の形態としては特に制限はないが、できる限り微細な粉末として得られたものを用いるのが、本発明の組成物から得られる成形品の機械的強度や表面性の点から好ましく、樹脂に配合する前の平均粒径が $100 \mu\text{m}$ 以下のものが特に好ましい。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス (β -ヒドロキシエチル) イソシアヌレートなどの分散剤を併用してもか

まわらない。

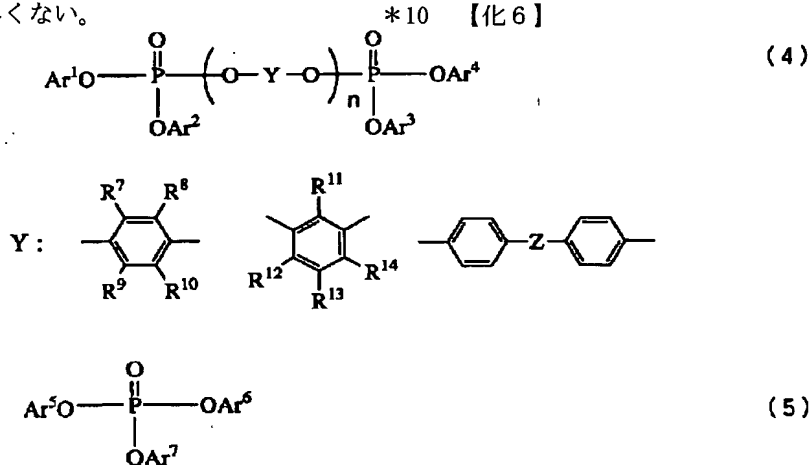
【0036】本発明においては、このようなトリアジン化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩を必要に応じて添加することができるが、その際の上記塩の使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対して1～100重量部、好ましくは2～80重量部、さらに好ましくは3～70重量部である。上記塩の使用量が1重量部より少ないと難燃性の向上効果が認められず、また100重量部を超えると成形品の機械的物性や表面外観が損なわれるため好ましくない。

*【0037】また本発明の難燃性樹脂組成物は非ハロゲン系難燃剤を添加することにより、さらに難燃性を向上させることができる。

【0038】このような非ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲンを含有しない難燃剤であれば特に制限はないが、リンを含有する難燃剤が好ましく、具体的には下記一般式(4)、(5)で表されるものを好ましく挙げるることができる。

【0039】

【化6】



(ただし上記式 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Zは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Phはフェニル基を表す。またnは1以上の整数を表す。)

まず前記式(4)で表される難燃剤の構造について説明する。前記式(4)の式中、 $R^7 \sim R^{13}$ は同一または相異なる水素または炭素数1～5のアルキル基を表す。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エ

※チル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0040】また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

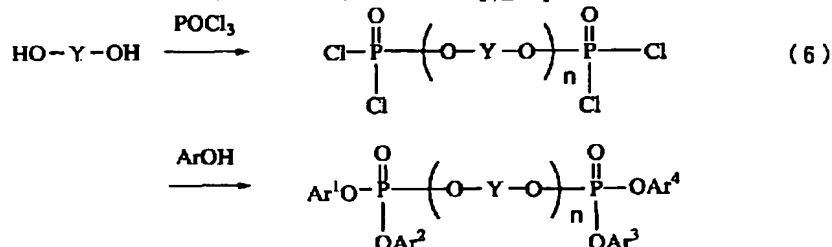
【0041】またZは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Phはフェニル基を表す。

【0042】またnは1以上の整数を表す。

【0043】前記式(4)で表される難燃剤は一般に下記化学式(6)に従って製造される。

【0044】

【化7】



つづいて、前記式(5)で表される難燃剤について説明する。前記式(5)中、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 は同一

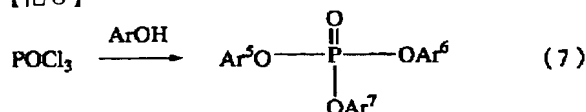
または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例とし

ては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【0045】前記式(5)で表される難燃剤は一般に下記化学式(7)に従って製造することができる。

【0046】

【化8】



本発明においては、このような非ハロゲン系難燃剤を本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて添加することができるが、その際の添加量は通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは2～50重量部、さらに好ましくは3～20重量部である。

【0047】本発明の樹脂組成物はさらにフッ素系樹脂を添加すると燃焼時の液滴の落下(ドリップ)が抑制される。そのようなフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、(ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライド、(ビニリデンフルオライド/エチレン)共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体が好ましい。

【0048】本発明においては、フッ素系樹脂を必要に応じて添加することができるが、その際の添加量は、成形性の面から熱可塑性樹脂100重量部に対して通常0.01～10重量部であり、好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.2～3重量部である。

【0049】また本発明の難燃性樹脂組成物はさらにヒンダードフェノール系の安定剤を併用すると長期間高温にさらされても極めて良好な耐熱性が維持されることが見いだされた。このような安定剤としては例えば、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ

ネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,2-チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビスもしくはトリス〔3-tert-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、N,N'-ヘキサメチレンビス〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド〕、N,N'-トリメチレンビス〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド〕などが挙げられる。

【0050】本発明においては、このようなヒンダードフェノール系安定剤を必要に応じて添加することができるが、その際のヒンダードフェノール系安定剤の添加量は通常、熱可塑性樹脂100重量部に対し0.01～3重量部、好ましくは0.01～1重量部、更に好ましくは0.03～0.5重量部である。

【0051】また本発明の樹脂組成物は周期律表ⅠⅠ～Ⅴ族の金属を中心原子とする金属酸化物や金属水酸化物あるいは金属水酸化物の水和物を配合すると、難燃性を向上させることができる。この様な化合物としては、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムの水和物、水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム水合物、水酸化亜鉛、水酸化亜鉛水合物、ホウ酸、酸化アンチモン、亜鉛スズ水酸化物、亜鉛スズ水酸化物の水和物、亜鉛スズ酸化物、ハイドロタルサイト、ドーソナイトなどが挙げられる。

【0052】このような金属酸化物や金属水酸化物あるいは金属水酸化物の水和物の添加量は通常、熱可塑性樹脂100重量部に対し1～100重量部、好ましくは2～80重量部、さらに好ましくは3～70重量部である。

【0053】また本発明の樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でリン系、イオウ系などの酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、および染料・顔料を含む着色剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

【0054】なお、特に必須ではないが、本発明組成物に対してさらに繊維状、および/または粒状の充填材を添加することにより、強度、剛性、耐熱性を大幅に向上させることができる。

【0055】このような充填材の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラステナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレイ、

10

20

30

40

50

炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもチョップドストランドタイプのガラス繊維が好ましく用いられる。これらの添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対して5~140重量部が好ましく、特に好ましくは5~100重量部である。

【0056】本発明の樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、熱可塑性樹脂、ポリホスフェート、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩およびその他の必要な添加剤をエクストルダ10で熔融混合する方法、あるいは粒子状物を均一に機械的に混合した後、射出成形機で混合と同時に成形する方法などが挙げられる。

【0057】本発明の樹脂組成物は通常公知の方法、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形などの方法で成形することができ、コネクタ、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品として極めて実用的に用いることができる。

【0058】

【実施例】以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例になんら限定されるものではない。

【0059】実施例および比較例で述べられている各測定項目は以下の方法に従った。

【0060】以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ここで部とはすべて重量部をあらわす。各特性の測定方法は以下の通りである。

【0061】(1) 数平均分子量 (Mn)

検出器にWATERS社示差屈折計WATERS 410 30を用い、MODEL 510高速液体クロマトグラフィーを用いて測定した。測定条件は、THFを溶離液とし、カラム温度39℃、試料濃度1~2mg/mlの溶液を0.1ml注入した。カラムはWATERS社のポリスチレン多孔性膨潤ゲルが充填されたウルトラスタイラジェル100Aを直列に接続し、溶離液0.5ml/min、カラム圧力500psiとした。ポリマー分子量は、標準ポリスチレンによる校正曲線と対比して換算した。

【0062】(2) ¹H-NMR測定

日本電子データム社性90MHz ¹H-NMRを用いた。サンプル30mgを重水素化DMSOに溶解し、積算回数5000回で測定を行った。

【0063】(3) 難燃性樹脂組成物の製造および試験片の作成

熱可塑性樹脂にリンを含有するフェノール樹脂共重合体、シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩、およびリンを含有するフェノール樹脂共重合体以外の非ハロゲン系難燃剤やその他の添加剤を混合し、10mmΦ単軸押出機を用いて樹脂温度260℃で熔融混練した。得ら

れたペレットを乾燥後、住友ネスタル射出成形機・プロマット40/25（住友重機械工業（株）製）に供給し、シリンダー温度290℃、金型温度80℃の条件でASTMD-638に規定されている引張試験片を作製し、荷重1.82MPaにおける荷重たわみ温度を測定した。またプレス成形を行なってUL94に基く難燃性評価用サンプルおよび難燃剤ブリードアウト評価サンプルとした。

【0064】(4) 難燃剤のブリードアウト評価

引張試験ダンベルをギヤーオープン中100℃、24時間処理した。処理前後のダンベル表面のP含量を蛍光X線により測定し、Pのピーク強度を測定した。処理前後のピーク強度比をP含量の増加率とし、ブリードアウトの指標とした。

【0065】(5) 本発明で使用するリンを含有するフェノール樹脂は以下に示す方法で合成した。

【0066】参考例1

住友デュレズ社製フェノールノボラック樹脂（PR50731）200g（水酸基モル数：0.75mol）をスリーワンモーターを取り付けた重縮合用試験管に入れ、フェニルリン酸モノクロライド（0.75mol）および触媒として0.1mmolの塩化マグネシウムを添加し、100℃から1時間かけて150℃にし、その後1時間反応させた。その後減圧度10mmHg、重合温度150℃から1時間かけて200℃にし、4時間反応させ、試験管下部のへそ部分からポリマーを吐出した（収率95%）。

【0067】重水素化ジメチルスルホキシドを測定溶媒として¹H-NMRを測定したところ、フェノール樹脂に認められる9.0~9.5ppmのフェノール性水素の吸収が完全に消失し、新たに6.3~7.2ppmの芳香族の吸収が増加していることから、リン酸エステル化フェノール単位モル%（x）=100モル%であることがわかった。このポリマーをA-1とした。

【0068】参考例2 フェニルリン酸モノクロライドのかわりに2,6-ジメチルフェニルリン酸モノクロライドを0.5mol使用した以外は実施例1と同様に行った。¹H-NMR測定から得られたフェノール樹脂のポリマー中組成はx:y=60:40（モル%）であった。このポリマーをA-2とした。

【0069】参考例3 住友デュレズ社製フェノールノボラック樹脂（PR50731）200g（水酸基モル数：0.75mol）をスリーワンモーターを取り付けた重縮合用へそ付き試験管に入れ、トリフェニルホスフェート（0.75mol）および触媒として0.1mmolのテトラ（n-ブチル）チタネートを添加し、100℃から1時間かけて150℃にし、その後1時間反応させた。その後減圧度0.5mmHg、重合温度150℃から1時間かけて230℃にし、4時間反応させ、試験管からポリマーを吐出した（収率90%）。

17

18

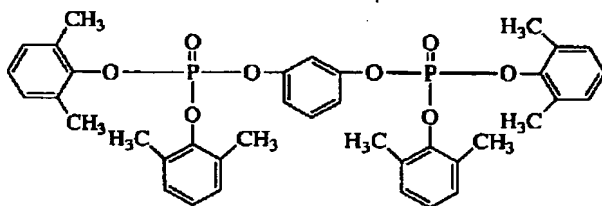
【0070】¹ H-NMR測定から得られたリンを含有するフェノール樹脂のポリマー中組成はx:y=70:30(モル%)であった。このポリマーをA-3とした。

【0071】(6) ポリホスフェート以外の非ハロゲン難燃剤

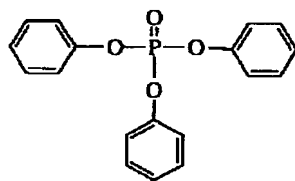
* 上記において合成したポリホスフェート以外で、実施例および比較例中使用される非ハロゲン系難燃剤の略記号、構造を以下に示す。

【0072】

【化9】



B-1



B-2

【0073】(7) シアヌール酸塩

本実施例で用いたシアヌール酸塩を電子顕微鏡を用いて観察したところ、いずれも平均粒径(固体数100の平均値)は100μmより小さかった。

【0074】実施例1~7、比較例1~3

熱可塑性樹脂として極限粘度が0.85(25℃、o-クロロフェノール溶液)のポリブチレンテレフタレート(以下PBTと略す)を用い、参考例で製造したリンを

含有するフェノール樹脂、シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩、およびリンを含有するフェノール樹脂以外の非ハロゲン系難燃剤やその他の添加剤を混合し、10mmΦ単軸押出機を用いて樹脂温度260℃で熔融混練した。配合処方および結果を表2に示した。

【0075】

【表1】

表 1	配合処方											結果	
	熱可塑性樹脂	リンを含有するフェノール樹脂共重合体		MC塩		フェノール樹脂重合体以外の難燃剤		酸化防止剤	GF	ポリテトラフルオロエチレン	難燃性	荷重たわみ温度 (℃)	ブリードアウト評価 表面リン量の比 (熱処理後/熱処理前)
		種類	重量部	シアノ酸塩の種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部				
実施例1	100重量部	PBT	A-1	25	マシ	20	-	-	-	-	V-0	58	1.01
実施例2		PBT	A-2	25	マシ	20	-	-	-	-	V-0	57	1.00
実施例3		PBT	A-3	25	ベンゾグマシ	20	-	-	-	-	V-0	58	1.00
比較例1		PBT	-	-	-	-	-	-	-	-	HB	60	-
比較例2		PBT	-	-	マシ	20	-	-	-	-	V-2	60	-
比較例3		PBT	A-1	25	-	-	-	-	-	-	V-2	60	1.00
比較例4		PBT	-	-	マシ	20	B-1	20	-	-	V-0	50	1.9
実施例4		PBT	A-1	20	マシ	10	B-1	5	-	-	V-0	56	1.1
実施例5		PBT	A-2	20	マシ	10	B-2	5	-	-	V-0	55	1.1
実施例6		PBT	A-1	25	ベンゾグマシ	10	-	-	0.15	-	V-0	59	1.01
実施例7		PBT	A-1	25	マシ	20	-	-	0.15	30	0.5	215	1.01
比較例5		PBT	-	-	マシ	20	B-1	20	0.15	30	0.5	180	2.00

【0076】実施例1～6および比較例1、2、3、4の比較から本発明のリンを含有するフェノール樹脂とトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩を併用することにより、高度な難燃性が得られ、荷重たわみ温度低下、および難燃剤のブリードアウトが抑制されることがわかる（実施例1、2、3）。一方リンを含有するフェノール樹脂だけ（比較例3）、あるいはトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩だけ（比較例2）では難燃効果が十分でないことがわかる。また本発明のリンを含有するリンを含有するフェノール樹脂の代わりに低分子量タイプである芳香族ビスホスフェート（B-1）とトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸か

らなる塩を併用するした場合、難燃性は付与できるものの荷重たわみ温度が低下し、さらに難燃剤がブリードアウトしてしまうことがわかる（比較例4）。また実施例4～6より本発明のリンを含有するフェノール樹脂とトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩の組み合わせにさらにリンを含有するフェノール樹脂以外の低分子量タイプの芳香族ホスフェート（B-1、B-2）あるいは酸化防止剤を少量併用しても本発明の効果が得られることがわかる。

【0077】さらに実施例7、比較例5の比較から充填剤としてガラス繊維（GF）やポリテトラフルオロエチレンを添加した場合も、本発明のリンを含有するリンを含有するフェノール樹脂およびトリアジン系化合物とシア

ヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩の組み合わせにより、難燃性を付与することができ、さらに衝撃強度や荷重たわみ温度の低下も少なく、かつ難燃剤のブリードアウトが少ないことがわかる。

【0078】実施例8～15、比較例6～11

熱可塑性樹脂としてPBTの代わりに極限粘度が0.85（25℃、 α -クロロフェノール溶液）のポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）、ポリ（1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）（PCT、東レ（株）製“エクター”GN002）、ビスフェ

*ングプラスチック（株）製“ユーピロン”S-2000）、ABS樹脂（東レ（株）製“トヨラック”500）、PC//ABS樹脂（90//10重量比）（PCとABS樹脂を90：10（重量部）でブレンドしたことを意味する）、ナイロン6（PA6、東レ（株）製CM1011）、ナイロン66（PA66、東レ（株）製CM3001）を用いた以外は前記実施例と同様に行った。一連の配合処方および結果を表2に示した。

【0079】

【表2】

表2	熱可塑性樹脂 100重量部	リンを含有するフェノール樹脂系共重合体		MC塩		リンを含有するフェノール樹脂共重合体以外の難燃剤		酸化防止剤	GF	ポリリン酸		難燃性	荷重たわみ温度 (℃)	アリド7の評價
		種類	重量部	シアル酸塩の種類	重量部	種類	重量部							
実施例8	PET	A-1	20	ナリシ	10	-	-	-	-	-	-	V-0	59	1.04
比較例6	PET	-	-	ナリシ	10	B-1	20	-	-	-	-	V-0	40	1.90
実施例9	PCT	A-2	20	ナリシ	10	-	-	-	30	0.5	0.5	V-0	235	1.02
比較例7	PCT	-	-	ナリシ	10	B-1	20	-	30	0.5	0.5	V-0	190	1.71
実施例10	PC	A-1	15	ナリシ	10	-	-	-	-	-	-	V-0	131	1.04
比較例8	PC	-	-	ナリシ	10	B-2	15	-	-	-	-	V-0	111	1.80
実施例11	PA6	A-2	20	ナリシ	10	-	-	0.15	-	-	-	V-0	75	1.03
比較例9	PA6	-	-	ナリシ	10	B-1	20	0.15	-	-	-	V-0	59	1.87
実施例13	PA66	A-1	20	ナリシ	10	-	-	0.15	30	0.5	0.5	V-0	255	1.05
比較例9	PA66	-	-	ナリシ	10	B-2	20	0.15	30	0.5	0.5	V-0	235	1.76
実施例14	ABS	A-2	20	ナリシ	10	-	-	0.15	-	0.5	0.5	V-0	92	1.02
比較例10	ABS	-	-	ナリシ	10	B-2	20	0.15	-	0.5	0.5	V-0	71	1.84
実施例15	PC//ABS (90//10)	A-1	15	ナリシ	10	-	-	0.15	-	0.5	0.5	V-0	100	1.05
比較例11	PC//ABS (90//10)	-	-	ナリシ	10	B-2	15	0.15	-	0.5	0.5	V-0	85	1.81

【0080】各樹脂の実施例および比較例を比較すると、PET、PCT、PC、PA6、PA66、ABS、PC//ABSの場合も同様に、本発明のリンを含有するフェノール樹脂およびトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩の組み合わせ

により荷重たわみ温度を低下させることなく難燃性が付与でき、さらに難燃剤のブリードアウトが少ないことがわかる。一方本発明のリンを含有するフェノール樹脂以外の芳香族ホスフェート（B-1、2）を使用すると、難燃性は付与できるものの、荷重たわみ温度は顕著

に低下し、またこれらの化合物がブリードアウトすることがわかる。

【0081】以上の結果から熱可塑性樹脂に本発明のリンを含有するリンを含有するフェノール樹脂共重合体とトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩を配合することにより、難燃性が付与でき、かつ荷重たわみ温度の低下や難燃剤のブリードアウトが少ない樹脂組成物が得られることがわかる。充填剤としてGFを添加した場合も同様である。

【0082】

【発明の効果】熱可塑性樹脂にリンを含有するリンを含*

* 有するフェノール樹脂およびトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩を配合した難燃性樹脂組成物は、従来公知の芳香族ホスフェートや芳香族ホスフェートオリゴマーなどのリン系難燃剤を含有した樹脂組成物に比べ高度な難燃性を有し、難燃剤のブリードアウトが少なく、かつ難燃剤の添加による荷重たわみ温度の低下が少なく、コネクター、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品に好適な難燃性熱可塑性樹脂組成物である。

10

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 61/04	LMR		C 0 8 L 61/04	LMR
61/14	LMU		61/14	LMU
67/02	L P F		67/02	L P F
71/10	L Q K		71/10	L Q K
81/02	L R G		81/02	L R G
H 0 1 B 3/30			H 0 1 B 3/30	P

THIS PAGE BLANK (USPTO)